

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. September 2005 (15.09.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/085363 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C09B 67/04**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/001020

(22) Internationales Anmeldedatum:
2. Februar 2005 (02.02.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 009 230.3
26. Februar 2004 (26.02.2004) DE

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **CLARIANT GMBH** [DE/DE]; Brüningstrasse 50, 65929 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **BRYCHCY, Klaus** [DE/DE]; Graebestrasse 7, 60488 Frankfurt am Main (DE). **WEBER, Joachim** [DE/CH]; Zihlackerstrasse 42, CH-4153 Reinach (CH).

(74) Anwalt: **HÜTTER, Klaus**; Clariant GmbH, Patente, Marken, Lizenzen, Am Unisys-Park 1, 65843 Sulzbach (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) **Title:** METHOD FOR THE PRODUCTION OF TRANSPARENT PHTHALOCYANINE PIGMENTS

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG TRANSPARENTER PHTHALOCYANINPIGMENTE

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for the production of transparent phthalocyanine pigments, characterised in that an eccentric vibration mill, comprising at least one milling container mounted on vibratory elements and with an energizer unit rigidly mounted to the milling container, is used for the comminution of a raw phthalocyanine pigment, whereby the energizing is carried out eccentrically to one side outside the gravitational axis and the centre of gravity of the milling container such that inhomogeneous vibrations comprising circular, elliptical and linear vibrations are generated.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von transparenten Phthalocyaninpigmenten, dadurch gekennzeichnet, dass zur Zerkleinerung eines Phthalocyaninrohpigments eine Exzenterorschwingmühle mit mindestens einem auf Schwingelementen gelagerten Mahlbehälter und mit einer starr an den Mahlbehälter befestigten Erregereinheit verwendet wird, wobei die Erregung exzentrisch einseitig und ausserhalb der Schwerkraftachse und des Massenmittelpunkts des Mahlbehälters erfolgt, so dass inhomogene Schwingungen bestehend aus Kreis-, Ellipsen- und Linearschwingungen erzeugt werden.

WO 2005/085363 A1

Beschreibung

Verfahren zur Herstellung transparenter Phthalocyaninpigmente

5 Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zum Zerkleinern von Phthalocyaninrohpigmenten, in dem eine Schwingmühle mit exzentrischer Schwingbewegung verwendet wird.

Das Zerkleinern von Phthalocyaninrohpigmenten wird seit langem durchgeführt und erfordert spezielle Mühlen. Neben Rollmühlen werden Schwingmühlen eingesetzt, die durch kreisförmige, d.h. zentrische Schwingbewegungen charakterisiert sind. Außerdem werden Perlmühlen zur Nassmahlung eingesetzt.

Die bei der Konstruktion einer Mühle wesentlichen Größen sind zum einen der spezifische Energieeintrag, d.h. der Teil der angewandten Energie, der die tatsächliche Zerkleinerungsarbeit bewirkt, und zum anderen die Art und Weise, wie dieser spezifische Energieeintrag zur Anwendung kommt. Der restliche Teil der Energie bewirkt im wesentlichen Erwärmung.

20 So ist eine Roll- oder Perlmahlung zwar durch einen sehr schonenden Energieübertragungsmechanismus gekennzeichnet, die Zerkleinerungsarbeit wird hauptsächlich in Form von Reibungsenergie übertragen. Nachteil ist jedoch der geringe spezifische Energieeintrag, wodurch lange Mahlzeiten erforderlich werden, um zu einer gewünschten Feinheit zu kommen.

25 Schwingmühlen haben zwar einen wesentlich höheren spezifischen Energieeintrag, was sich in drastisch kürzeren Mahlzeiten und damit wirtschaftlicheren Verfahren niederschlägt. Die Energie wird aber hauptsächlich durch Stoß übertragen, die Mahlung ist daher bei weitem nicht so schonend wie bei einer Rollmahlung.

30 Prinzipiell kann eine zu starke mechanische Beanspruchung bei der Mahlung von organischen Pigmenten eine irreversible Zerstörung des Kristallgitters bewirken, was sich in verschlechterten anwendungstechnischen Eigenschaften, wie beispielsweise verringerte Wettgerechtigkeit oder erniedrigte Farbstärke auswirkt. Es

existiert daher bei der Mahlung in einer Schwingmühle ein Optimum der anwendungstechnischen Eigenschaften, das möglichst rasch erreicht werden soll.

Die Synthese von Phthalocyaninpigmenten ist seit langem bekannt. Die bei der

5 Synthese grobkristallin anfallenden Phthalocyanine, im folgenden Rohpigmente genannt, können ohne Zerkleinerung wegen ihrer ungenügenden anwendungstechnischen Eigenschaften nicht zum Färben von hochmolekularen Materialien verwendet werden.

10 Die bei der Zerkleinerung von organischen Rohpigmenten in Roll- oder Schwingmühlen entstehenden Präpigmente zeichnen sich durch ein Primärkorn aus, welches die gewünschte oder eine feinere als die gewünschte Teilchengrößenverteilung besitzt. Die Primärkörner sind jedoch so stark aggregiert, dass sie erst durch eine Nachbehandlung aufgeschlossen und ggf.

15 durch Kristallwachstum in die gewünschte Teilchengrößenverteilung überführt werden müssen. Für diese Nachbehandlung sind zahlreiche Verfahren bekannt, beispielsweise eine thermische Nachbehandlung in einem flüssigen wässrigen, organischen oder wässrig-organischen Medium, die als Finish bezeichnet wird, oder beispielsweise eine Desaggregation durch eine Naßdispergierung.

20 Der Grad der Aggregation ist abhängig vom verwendeten Mahlprinzip. So entstehen bei der Rollmahlung gewöhnlicherweise weniger stark aggregierte Präpigmente als bei einer Schwingmahlung. Die Aggregation durch eine Schwingmahlung kann bei organischen Pigmenten so stark sein, dass sie durch eine Nachbehandlung nicht mehr oder nur noch mit großem Aufwand und damit

25 unwirtschaftlich aufgehoben werden kann.

Die Mahlung beeinflusst daher maßgeblich die anwendungstechnischen Eigenschaften, wie beispielsweise Farbstärke, Farbtonreinheit, Transparenz, Glanz, Lösemittel-, Licht- und Wettgerechtigkeit und Rheologie.

30 In der DE-A- 950 799 wird ein Verfahren offenbart, das eine Schwingmühle zum Zerkleinern von Phthalocyaninen verwendet.

In Gock, E.; Corell, J., Fortschrittsberichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft (2001), 16 (1, Symposium - Neue Entwicklungen in der Keramischen Aufbereitung, 1999), 51-59 wird der Einsatz von Exzентerschwingmühlen zur Herstellung eines deckenden organischen Pigments beschrieben. Dies war nicht

5 überraschend, da aus den oben geschilderten Gründen die Vermutung nahe lag, dass die effizientere Mahlung durch eine Exzентerschwingmühle zu noch stärkerer Aggregation der Pigmentteilchen führen würde als auf einer herkömmlichen Schwingmühle. In dieser Schrift wird jedoch nicht offenbart, um welches organische Pigment es sich handelt.

10

Vor dem Hintergrund der geschilderten Aspekte bestand die Aufgabe, die Effizienz bei der Mahlung von Phthalocyaninen zu erhöhen, um die oben genannten anwendungstechnischen Eigenschaften in kürzerer Zeit bzw. bessere Eigenschaften in gleicher Zeit zu erhalten, insbesondere um sowohl transparente

15 als auch farbstarke Phthalocyaninpigmente zu erhalten.

Diese Aufgabe wurde überraschend und entgegen der bisherigen Erfahrung durch den Einsatz einer Exzентerschwingmühle gelöst.

20 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von transparenten Phthalocyaninpigmenten, dadurch gekennzeichnet, dass zur Zerkleinerung eines Phthalocyaninrohpigments eine Exzентerschwingmühle mit mindestens einem auf Schwingelementen gelagerten Mahlbehälter und mit einer starr an den Mahlbehälter befestigten Erregereinheit verwendet wird, wobei die Erregung

25 exzentrisch einseitig und außerhalb der Schwerkraftachse und des Massenmittelpunkts des Mahlbehälters erfolgt, so dass inhomogene Schwingungen bestehend aus Kreis-, Ellipsen- und Linearschwingungen erzeugt werden.

30 Geeignete Mühlenkonstruktionen werden beispielsweise in der EP-A1-0 653 244 beschrieben. Typische Schwingungsweiten betragen bis zu 20 mm, die Motordrehzahl bis zu 2000 Upm. Es gilt hierbei, je höher die Motordrehzahl, desto geringer die Schwingweite. Beispiel: 12 bis 13 mm Amplitude bei 1000 Upm; 5 bis

6 mm Amplitude bei 1500 Upm. Der Mahlrohrdurchmesser kann 200 bis 1000 mm, die Mahlrohrlänge 400 bis 2000 mm betragen. Die spezifische Antriebsleistung ist abhängig von dem gewünschten Mahleffekt. Sie beträgt für Phthaloblau typischerweise zwischen 0,3 bis 3,0 kWh/kg Pigment, für „Lacktypen“

5 beispielsweise ca. 1,4 kWh/kg Pigment.

Das eingesetzte Phthalocyanin kann ein halogeniertes oder halogenfreies, metallfreies oder metallatomhaltiges Phthalocyanin sein, wie es beispielsweise aus der Synthese anfällt. Metalle können beispielsweise Cu, Fe, Co, Zn, Sn, Cd,

10 Ni, Ti oder Al sein, bevorzugt wird Kupferphthalocyanin eingesetzt. Das Phthalocyanin kann mit bis zu 16 Halogenatomen, wie beispielsweise Chlor und Brom, substituiert sein. Die eingesetzten Phthalocyanine können in unterschiedlicher Phase vorliegen, beispielsweise alpha, beta, gamma, delta oder epsilon. Bevorzugt werden Kupferphthalocyanine, die halogenfrei sind oder einen

15 nur geringen Chlorgehalt, beispielsweise bis 6 %, aufweisen, eingesetzt, insbesondere die aus der Synthese in der beta-Phase anfallenden Kupferphthalocyanine. Als Kupferphthalocyanin der alpha-Phase werden bevorzugt solche mit einem Chlorgehalt von bis zu 20 % eingesetzt, beispielsweise Semichlorkupferphthalocyanin, Monochlorkupferphthalocyanin oder

20 sogenanntes Tri-/Tetrachlorkupfer-phthalocyanin.

Beispiele für Phthalocyaninpigmente sind C.I. Pigment Blue 15, 15:0, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6 und 16; C.I. Pigment Green 7, 36 und 37.

Das direkt nach der Synthese vorliegende Kupferphthalocyanin-Rohpigment

25 enthält meist noch bis zu ca. 35 % bei der Synthese entstandener Salze.

Gewöhnlicherweise werden diese aus der Synthese stammenden Salze durch einen alkalischen und/oder sauren wässrigen Auszug entfernt. Im erfindungsgemäßen Verfahren kann sowohl das synthesosalzhaltige als auch das vom Synthesesalz gereinigte Rohpigment eingesetzt werden.

30 Es kann auch eine Mischung aus unterschiedlichen Phthalocyaninen eingesetzt werden.

Unter transparenten Phthalocyaninpigmenten werden solche verstanden, die BET-Oberflächen von mehr als 20 m²/g, besonders von mehr als 30 m²/g, insbesondere von mehr als 40 m²/g, und/oder deren elektronenmikroskopisch bestimmte Teilchengrößenverteilungen gekennzeichnet sind durch D50-Werte von kleiner

5 175 nm, besonders kleiner 150, insbesondere kleiner 100 nm.

Zur Bestimmung des Zerkleinerungsgrades kann als einfache Methode die Farbstärke verwendet werden, sie steigt mit zunehmendem Zerkleinerungsgrad.

Des weiteren kann im Röntgenbeugungsspektrum ein geeigneter Peak gewählt

10 werden, dessen absolute Höhe in Relation zur absoluten Höhe des Untergrundes des Spektrums gesetzt wird. Der so erhaltene Quotient dient als Indexzahl für die Kristallinität (Maßzahl für Kristallgröße und Kristallqualität) und somit für den erreichten Mahlgrad des Pigments.

Bei manchen Phthalocyaninen bewirkt eine Mahlung die Umwandlung von einer

15 Kristallmodifikation in eine andere. Dies ist beispielsweise bei der Mahlung von Kupferphthalocyaninen der beta-Phase der Fall, während der Mahlung entsteht alpha-Phase. Daher kann auch der Grad der Umwandlung von beta- nach alpha-Phase oder der Anteil der entstandenen alpha-Phase als Maßzahl zur Charakterisierung des Mahlschritts dienen. Die Bestimmung der Kristallphase

20 erfolgt ebenfalls mittels Röntgenbeugung.

Um eine Mahlung in verschiedenen Mühlen vergleichen zu können, muss bei gleichem Mahlgutfüllgrad gearbeitet werden. Der Mahlgutfüllgrad ist definiert als das Verhältnis des Volumens der Mahlgutschüttung zu Beginn der Mahlung

25 (Rohpigment und gegebenenfalls Mahlhilfsmittel) zum freien Volumen der Mahlkörperschüttung (nur die Mahlkörper). Gängig ist ein Mahlgutfüllgrad um 100 %. Auch der Mahlkörperfüllgrad muss gleich sein, er ist definiert als das Verhältnis der Mahlkörperschüttung zum Mühlenvolumen. In der Regel wird ein Mahlkörperfüllgrad von 50 % bis 80 % gewählt.

30

Im erfindungsgemäßen Verfahren kann die Exzenterschwingmühle sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich betrieben werden, der diskontinuierliche Betrieb wird im Labormaßstab bevorzugt. Es können auch mehrere Mühlen

parallel oder hintereinander geschaltet sein. Als Mahlkörper kommen alle üblichen in Betracht, beispielsweise Kugeln, Zylinder oder Stangen und als Materialien für die Mahlkörper Stahl, Porzellan, Keramik, wie beispielsweise Steatit, Oxide, wie beispielsweise Aluminiumoxid, gegebenenfalls stabilisiertes Zirkonoxid,

5 Mischoxide, wie beispielsweise Zirkonmischoxide, oder Quarz. Die Mahlkörper sollen eine möglichst glatte und porenfreie Oberfläche haben. Die Mahlung kann bei Temperaturen von –20 bis +200°C, vorzugsweise 0 bis 150°C, stattfinden, gewöhnlicherweise wird jedoch bei einer Temperatur zwischen 20 und 100°C gemahlen. Die Mühle kann auch gekühlt oder geheizt werden. Die Verweilzeit in
10 der Mühle kann beispielsweise zwischen 5 Minuten und 25 Stunden, zweckmäßigerweise zwischen 15 Minuten und 15 Stunden, vorzugsweise zwischen 30 Minuten und 9 Stunden, betragen.

Für die Innenauskleidung der Mühle kommen verschleißfeste Panzerungen aus Stahl, Elastomer oder Keramik in Betracht.

15 Die Mahlung erfolgt mit oder ohne Mahlhilfsmittel. Als Mahlhilfsmittel kommen Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze von anorganischen Säuren, beispielsweise Salzsäure oder Schwefelsäure, oder von organischen Säuren mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Ameisensäure und Essigsäure, in Frage. Bevorzugte Salze sind Natriumformiat, Natriumacetat, Calciumacetat,
20 Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Calciumchlorid, Natriumsulfat, Aluminiumsulfat oder Mischungen dieser Salze. Die Mahlhilfsmittel können in beliebiger Menge eingesetzt werden, beispielsweise in bis zur 5-fachen Menge, bezogen auf das Gewicht des Rohpigments. Auch größere Mengen können eingesetzt werden, sind jedoch unwirtschaftlich.

25 Bei der Mahlung können organische Flüssigkeiten und Lösemittel zum Einsatz kommen. Beispiele für solche Flüssigkeiten und Lösemittel sind Alkohole mit 1 bis 10 C-Atomen, wie beispielsweise Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, Butanole, wie n-Butanol, iso-Butanol, tert.-Butanol, Pentanole, wie n-Pentanol,
30 2-Methyl-2-butanol, Hexanole, wie 2-Methyl-2-pentanol, 3-Methyl-3-pentanol, 2-Methyl-2-hexanol, 3-Ethyl-3-pentanol, Octanole, wie 2,4,4-Trimethyl-2-pentanol, Cyclohexanol; oder Glykole, wie Ethylenglykol, Di-, Tri- oder Tetraethylenglykol, Propylenglykol, Di-, Tri- oder Tetrapropylenglykol, Sorbitol oder Glycerin;

Polyglykole, wie Polyethylen- oder Polypropylenglykole; Ether, wie Methylisobutylether, Tetrahydrofuran, Dimethoxyethan oder Dioxan; Glykolether, wie Monoalkylether des Ethylen- oder Propylenglykols oder Diethylenglykoloalkylether, wobei Alkyl für Methyl, Ethyl, Propyl, und Butyl stehen kann,

5 beispielsweise Butylglykole oder Methoxybutanol; Polyethylenglykolmonomethylether, insbesondere solche mit einer mittleren molaren Masse von 350 bis 550 g/mol, und Polyethylenglykoldimethylether, insbesondere solche mit einer mittleren molaren Masse von 250 bis 500 g/mol; Ketone, wie Aceton, Diethylketon, Methylisobutylketon, Methylethylketon oder

10 Cyclohexanon; aliphatische Säureamide, wie Formamid, Dimethylformamid, N-Methylacetamid oder N,N-Dimethylacetamid; Harnstoffderivate, wie Tetramethylharnstoff; oder cyclische Carbonsäureamide, wie N-Methylpyrrolidon, Valero- oder Caprolactam; Ester, wie Carbonsäure-C₁-C₆-alkylester, wie Ameisensäurebutylester, Essigsäureethylester oder Propionsäurepropylester; oder

15 Carbonsäure-C₁-C₆-glykolester; oder Glykoletheracetate, wie 1-Methoxy-2-propylacetat; oder Phthalsäuredi- oder Benzoësäurealkylester, wie Benzoësäure-C₁-C₄-alkylester oder C₁-C₁₂-Alkylphthalsäurediester; cyclische Ester, wie Caprolacton; Nitrile, wie Acetonitril, aliphatische oder aromatische Amine, wie beispielsweise n-Butylamin, Dimethylanilin oder Diethylanilin; gegebenenfalls

20 halogenierte aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexan, Methylcyclohexan, Methylenchlorid, Tetrachlorkohlenstoff, Di-, Tri- oder Tetrachlorethylen, Di- oder Tetrachlorethane; oder aromatische Kohlenwasserstoffe oder Gemische aus aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen wie Benzol, Benzine oder Pinen; oder durch Alkyl, Alkoxy, Nitro, Cyano, Carboxy oder Halogen substituierte

25 aromatische Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise Toluol, Xylole, Ethylbenzol, Anisol, Nitrobenzol, Chlorbenzol, Dichlorbenzole, Trichlorbenzole, Benzonitril, Benzoësäure oder Brombenzol; oder andere substituierte Aromaten, wie Phenole, Aminophenole, Kresole, Nitrophenole, Phenoxyethanol oder 2-Phenylethanol; aromatische Heterocyclen, wie Pyridin, Morpholin, Picolin oder Chinolin;

30 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon; Sulfone und Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid und Sulfolan; sowie Mischungen dieser organischen Flüssigkeiten. Bevorzugt werden solche eingesetzt, die kristallisierende und/oder Phasen-bestimmende Eigenschaften haben. Bevorzugt werden Glykole und Glykolether, wie

Ethylenglykol, Diethylenglykol oder Butylglykol, Amine, wie beispielsweise Anilin, Diethylanilin, Dimethylanilin, n-Butylamin, o-Toluidin oder Talgfettpropylen diamin, Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon, Triethanolamin, Toluol, Xylol, Cumen, Mesitylen oder Octylbenzol verwendet.

5

Bei der Mahlung können des weiteren auch Säuren zum Einsatz kommen. Es können die aus der Literatur bekannten Säuren eingesetzt werden. Bevorzugt wird Phosphorsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Methansulfonsäure, Dodecylbenzolsulfonsäure und insbesondere Schwefelsäure eingesetzt.

10

Pulverförmige Feststoffe können eine gewisse Menge Flüssigkeit aufnehmen, ohne ihre rieselfähige Konsistenz zu verlieren. Werden organische Flüssigkeiten und/oder Säure eingesetzt, dann in solchen Mengen, dass das Mahlgut eine trockene, d.h. schüttbare bzw. rieselfähige Konsistenz behält. Größere Mengen

15 führen zu einem Anbacken und Zementieren des Mahlguts an den Mahlkörpern und an der Wandung der Mühle. Die möglichen Höchstmengen an organischer Flüssigkeit und/oder Säure können stark schwanken und hängen von der Zusammensetzung des Mahlguts und von der entstehenden Feinheit und damit von der Oberfläche der Kristallite während der Mahlung ab. Gewöhnlicherweise

20 liegen die Mengen unter 15 Gew.-%, eher unter 10 Gew.-% bezogen auf Rohpigment.

Wenn Mahlhilfsmittel, organische Flüssigkeiten oder Säuren bei der Mahlung eingesetzt wurden, können diese vor einer Nachbehandlung entfernt werden. Dies 25 empfiehlt sich besonders bei Einsatz größerer Mengen dieser Zusatzstoffe. Dazu wird das Mahlgut mit Wasser zu einer wässrigen Suspension angerührt, die Zusatzstoffe gelöst und durch Filtration vom Präpigment getrennt. Bewährt hat sich bei dieser Behandlung das Einstellen eines sauren pH durch Zugabe von Säure, beispielsweise Salzsäure oder Schwefelsäure. Es kann auch ein 30 alkalischer pH gewählt werden, z.B. um eine eingesetzte Säure zu lösen. Es kann auf eine Entfernung auch verzichtet werden, besonders bei Einsatz geringer Mengen Mahlhilfsmittel, organischer Flüssigkeiten oder Säuren. Diese können

beispielsweise auch durch das bei einem Finish eingesetzte Wasser gelöst werden bzw. durch eine entsprechende Menge Base neutralisiert werden.

Bei der Mahlung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können weitere

- 5 Hilfsmittel eingesetzt werden, wie beispielsweise Tenside, nichtpigmentäre und pigmentäre Dispergiermittel, Füllstoffe, Stellmittel, Harze, Wachse, Entschäumer, Antistatika, Antistaubmittel, Extender, Farbmittel zum Nuancieren, Konservierungsmittel, Trocknungsverzögerungsmittel, Additive zur Steuerung der Rheologie, Netzmittel, Antioxidantien, UV-Absorber, Lichtstabilisatoren, oder eine
- 10 Kombination davon.

Es können also nach dem erfindungsgemäßen Verfahren sowohl

Phthalocyaninpigmente als auch Phthalocyaninpigmentzubereitungen hergestellt werden.

15

Als Tenside kommen anionische oder anionaktive, kationische oder kationaktive und nichtionische oder amphotere Substanzen oder Mischungen dieser Mittel in Betracht.

20

Dispergiermittel werden entweder bereits bei der Herstellung von Pigmenten, oft aber auch bei der Einarbeitung der Pigmente in die zu färbenden Anwendungsmedien, beispielsweise bei der Herstellung von Lacken oder Druckfarben durch Dispergierung der Pigmente in den entsprechenden Bindemitteln, zugegeben.

25

Mit pigmentären Dispergiermitteln sind an sich bekannte Pigmentdispergatoren gemeint, die sich von einem organischen Pigment als Grundkörper ableiten und durch chemische Modifizierung dieses Grundkörpers hergestellt werden, beispielsweise saccharinhaltige Pigmentdispergatoren, piperidylhaltige

30

Pigmentdispergatoren, von Naphthalin oder Perylen abgeleitete Pigmentdispergatoren, Pigmentdispergatoren mit funktionellen Gruppen, die über eine Methylengruppe mit dem Pigmentgrundkörper verknüpft sind, mit Polymeren chemisch modifizierte Pigmentgrundkörper, Sulfosäure-, Sulfonamid- oder

sulfosäureestergruppenhaltige Pigmentdispergatoren, Ether- oder thioethergruppenhaltige Pigmentdispergatoren, oder Carbonsäure-, Carbonsäureester- oder carbonamidgruppenhaltige Pigmentdispergatoren. Bevorzugt werden solche Pigmentdispergatoren eingesetzt, die sich strukturell von

5 Phthalocyanin als Grundkörper ableiten.

Im erfindungsgemäßen Verfahren können ein oder mehrere Pigmentdispergatoren in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1,0 bis 17,5 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des Rohpigments

10 eingesetzt werden.

Mit Füllstoffen bzw. Extendern sind eine Vielzahl von Substanzen gemäß DIN 55943 und DIN EN 971-1 gemeint, beispielsweise die verschiedenen Typen von Talk, Kaolin, Glimmer, Dolomit, Kalk, Bariumsulfat oder Titandioxid.

15 Bewährt hat sich auch der Zusatz von geringen Mengen an Zusatzstoffen aus der Gruppe Phthalimid, Phthalsäureanhydrid, gegebenenfalls hydriertes Holzharz und Glycerylmonooleat bei der Mahlung.

20 Nach der Mahlung liegen die Phthalocyanine häufig als Präpigmente vor, deren anwendungstechnischen Eigenschaften noch nicht den Anforderungen genügen. Daher schließt sich einer Mahlung häufig eine Nachbehandlung an, die beispielsweise eine Behandlung in einem flüssigen wässrigen, wässrig-organischen oder organischen Medium, gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur,

25 im folgenden Finish genannt, oder auch eine Nassdispergierung sein kann. Für die Nachbehandlung können die Präpigmente direkt in trockener Form oder, nach Entfernung der Mahlhilfsmittel, getrocknet oder als Presskuchen eingesetzt werden.

30 Im Falle eines Finishs wird das gemahlene Phthalocyanin einer Behandlung in einem wässrigen, wässrig-organischen oder rein organischen, einphasigen, mehrphasigen oder emulsionsartigen Lösemittelsystem unterzogen. Meist werden erhöhte Temperaturen bis 200°C gewählt, gegebenenfalls wird unter Druck

gearbeitet. Die Behandlung kann zwischen 5 Minuten und 24 Stunden dauern, längere Zeiten sind natürlich möglich aber meist unwirtschaftlich.

Beim Finish oder auch schon während der Mahlung können anionische Gruppen der als Hilfsmittel eingesetzten nichtpigmentären oder pigmentären Dispergatoren,

5 Tenside oder Harze auch verlackt werden, beispielsweise durch Ca-, Mg-, Ba-, Sr-, Mn- oder Al-Ionen oder durch quarternäre Ammoniumionen, oder sie werden bereits verlackt eingesetzt.

Die zur Nachbehandlung durchgeführte Nassdispergierung kann in den üblichen diskontinuierlichen oder kontinuierlichen Roll- oder Perlmühlen geschehen, auch

10 Rührwerkskugelmühlen hoher Energiedichte können zum Einsatz kommen. Als Mahlkörper dienen Kugeln, die Mahlung kann in wässrigen, wässrig-organischen oder rein organischen, einphasigen, mehrphasigen oder emulsionsartigen Lösemittelsystemen durchgeführt werden. Hier können Säuren oder Basen zum Einsatz kommen, wobei Basen bevorzugt werden. Die Pigmentkonzentration im 15 Mahlgut ist abhängig von der Rheologie der Suspension und vom gewählten Mühlentyp und beträgt zweckmäßigerweise höchstens 40 Gew.-% der Mahlgutsuspension. Meist werden Temperaturen von 0 bis 100°C gewählt. Die Dispergierdauer hängt von den gewünschten Anforderungen ab.

Als organische Flüssigkeiten, die bei der Nachbehandlung eingesetzt werden 20 können, kommen die oben bei der Mahlung aufgezählten organischen Flüssigkeiten und Mischungen daraus in Betracht. Bevorzugt werden solche eingesetzt, die kristallisierende und/oder Phasen-bestimmende Eigenschaften haben. Bevorzugte Lösemittel sind C₁-C₆-Alkohole, insbesondere Methanol, Ethanol, n- und Isopropanol, Isobutanol, n- und tert.-Butanol und tert.-Amylalkohol; 25 C₃-C₆-Ketone, insbesondere Aceton, Methylethyleketon oder Diethylketon; Tetrahydrofuran, Dioxan, Glykole und Glykolether, wie beispielsweise Ethylenglykol, Diethylenglykol oder Ethylenglykol-C₃-C₅-alkylether, insbesondere 2-Methoxyethanol, 2-Ethoxyethanol, Butylglykol, n-Butylamin, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Benzoësäure-C₁-C₄-alkylester, Toluol, 30 Xylol, Ethylbenzol, Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol, Trichlorbenzole, Nitrobenzol, Phenol, Nitrophenole, Pyridin, Chinolin, Dimethylsulfoxid, Cyclohexan oder Methylcyclohexan.

Im Falle einer Nachbehandlung kann unter Umständen, insbesondere bei Einsatz nur geringer Mengen an Mahlhilfsmitteln, organischer Flüssigkeiten oder Säuren bei der Mahlung, auf deren Entfernung vor einer Nachbehandlung verzichtet werden. Dann wird das Mahlgut direkt der Nachbehandlung unterzogen und zum

5 Entfernen der Mahlhilfsmittel, organischer Flüssigkeiten oder Säuren das bei der Nachbehandlung eingesetzte Lösemittelsystem verwendet.

Bei Lösemitteln, die durch Wasserdampfdestillation von einer wässrigen Phase getrennt werden können, bietet es sich an, diese auf diese Weise vor Isolation zu entfernen, besonders wenn eine Wiedergewinnung des eingesetzten Lösemittels

10 gewünscht ist.

Andere Lösemittel, insbesondere Ester, können nach der Nachbehandlung durch Verseifen zerstört und so leichter entfernt werden.

Bei entsprechenden anwendungstechnischen Anforderungen ist es möglich, dass

15 bereits nach der Mahlung die Phthalocyaninpigmente oder -präpigmente in der gewünschten Form vorliegen, so dass sie keiner weiteren Behandlung mehr bedürfen und direkt nach der Mahlung eingesetzt werden können, oder sie bedürfen lediglich der oben geschilderten Entfernung eingesetzter Mahlhilfsmittel.

Dies bietet sich insbesondere im Falle des Einsatzes der Phthalocyaninpigmente

20 in Druckfarbensystemen an, da hier bei der Einarbeitung des Farbmittels in das Druckfarbensystem oder in das Bindemittel des Druckfarbensystems oft noch eine einem Finish ähnliche Nachbehandlung und gegebenenfalls auch ein gewünschter Kristallmodifikationswechsel stattfinden kann.

25 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Mahlgüter haben eine trockene, d.h. schüttbare, rieselfähige Konsistenz; die Präpigmente, Pigmente oder Pigmentzubereitungen liegen nach dem Entfernen der Mahlhilfsmittel oder nach der Nachbehandlung in Form einer Suspension vor und können nach den üblichen Methoden isoliert werden, beispielsweise durch Filtrieren, Dekantieren oder Zentrifugieren. Lösemittel können auch durch Waschen entfernt werden. Die Präpigmente, Pigmente und Pigmentzubereitungen können als vorzugsweise wässrige Presskuchen zum Einsatz kommen, in der Regel handelt es sich jedoch

um getrocknete, feste Systeme von rieselfähiger, pulverförmiger Beschaffenheit oder um Granulate.

Die Hilfsmittel können auch erst nach der Mahlung bei einem beliebigen Schritt der

5 Nachbehandlung oder Isolation zugegeben werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Pigmente und Pigmentzubereitungen lassen sich zum Pigmentieren von hochmolekularen organischen Materialien natürlicher oder synthetischer Herkunft einsetzen,

10 beispielsweise von Kunststoffen, Harzen, Lacken, Anstrichfarben, elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, Elektretmaterialien, Farbfiltern sowie von Tinten, Druckfarben und Saatgut. Die Durchführung dieser Anwendungen ist z.B. aus der DE-A-103 51 580 oder der PCT/EP 03/13362 bekannt.

15 Es war überraschend und nicht vorherzusehen, dass es durch den Einsatz einer mit dem exzentrischen Schwingprinzip arbeitenden Schwingmühle entgegen der Lehre von Gock, E. und Corell, J. möglich ist, Phthalocyanine in einer im Vergleich zu herkömmlichen Schwingmühlen wirtschaftlicheren Weise zu zerkleinern, aber

20 dennoch Phthalocyaninpigmente mit hoher Transparenz herzustellen.

Überraschend und nicht vorherzusehen war auch, dass die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Phthalocyaninpigmente zudem auch hohen Glanz, Farbstärke, Dispergierbarkeit, Farbtonreinheit und gute Rheologie besitzen. Auch war es überraschend, dass mit höheren Mengen an organischem

25 Lösemittel gemahlen werden kann als in einer konventionellen, d.h. mit dem zentrischen Schwingprinzip arbeitenden Schwingmühle, ohne dass es zu Verbackungen des Mahlguts kommt. Durch die Verwendung des exzentrischen Mahlprinzips wird der Einsatzbereich der Schwingmahlung also deutlich erweitert.

30 Die BET-Oberfläche wird nach DIN 66132 bestimmt.

Die Teilchengrößenverteilung wird mittels Elektronenmikroskopie bestimmt,

50 Vol.-% der Teilchen haben einen gleichen oder kleineren mittleren

Durchmesser als der sogenannte D50-Wert. Der D50-Wert wird durch manuelle

Auswertung auf dem graphischen Tablett bestimmt. Dabei werden die Primärteilchen erfasst.

Zur Beurteilung der Eigenschaften der Pigmentzubereitungen auf dem Lacksektor

5 wurden aus der Vielzahl der bekannten Lacke ein aromatenhaltiger Alkydmelaminharzlack (AM) auf Basis eines mittelölichen Alkydharzes und eines butanolveretherten Melaminharzes ausgewählt.

Die Bestimmung der coloristischen Eigenschaften erfolgte nach DIN 55986.

Nach dem Verdünnen des Mahlguts auf die Pigmentendkonzentration wurde die

10 Viskosität mit dem Viskospatel nach Rossmann, Typ 301 der Firma Erichsen beurteilt.

Glanzmessungen erfolgten an Folienaufgüssen unter einem Winkel von 20° nach DIN 67530 (ASTMD 523) mit dem "multigloss"-Glanzmeßgerät der Firma Byk-Mallinckrodt.

15

In den folgenden Beispielen bedeuten Prozentangaben Gewichtsprozente und Teile Gewichtsteile, sofern nicht anders angegeben.

Beispiel 1

20 Eine nach dem exzentrischen Schwingprinzip gemäß der EP-A1-0 653 244 arbeitende Schwingmühle wird mit Eisenstangen als Mahlkörper bestückt. Der Mahlkörperfüllgrad beträgt 75 %. Das Mahlgut besteht aus Kupferphthalocyaninrohpigment P.B.15, Natriumsulfat und Diethylenglykol im Gewichtsverhältnis 5,5 zu 5,5 zu 1,2. Der Mahlgutfüllgrad beträgt 80 %. Es wird 25 90 Minuten gemahlen. Die Mahlgutausbeute beträgt 98 Gew.-% des eingesetzten Mahlguts. Der geringe Verlust kommt durch Staubentwicklung beim Befüllen und Entleeren.

Vergleichsbeispiel 2

30 Die Versuchsbedingungen von Beispiel 1 werden auf eine Schwingmühle angewendet, die nach dem konventionellen, zentrischen Schwingprinzip arbeitet. Die Mahlgutausbeute ist drastisch erniedrigt und beträgt lediglich 2,8 Gew.-% des eingesetzten Mahlguts. Der Verlust kommt durch Anbacken des Mahlguts an den

Eisenstangen und an der Wandung, das Mahlgut ist so fest zementiert, dass es zur Reinigung der Mühle abgemeißelt werden muss.

Beispiel 3a

5 Eine nach dem exzentrischen Schwingprinzip gemäß der EP-A1-0 653 244 arbeitende Schwingmühle wird mit Eisenstangen als Mahlkörper bestückt. Der Mahlkörperfüllgrad beträgt 75 %. Das Mahlgut besteht aus Kupferphthalocyaninrohpigment P.B.15 und Natriumsulfat im Gewichtsverhältnis 1 zu 5. Der Mahlgutfüllgrad beträgt 95%. Es wird eine Stunde gemahlen. Die 10 Mahlgutausbeute ist größer 98 %. Der geringe Verlust kommt durch den Befüll- und Entleervorgang.

Beispiel 3b

Zum Entsalzen wird das Mahlgut aus Beispiel 3a in der 4-fachen Menge 15 5 gew.-%iger Schwefelsäure 2 Stunden bei 90°C gerührt, die Suspension wird abgesaugt und der Presskuchen salzfrei gewaschen. Der wässrige Presskuchen hat einen Trockengehalt von 33 Gew.-%.

Beispiel 3c

20 151,7 Teile wässriger Presskuchen 33 gew.-%ig, hergestellt gemäß Beispiel 3b, werden in 288 Teilen tert.-Amylalkohol, 186,3 Teilen Wasser und 8,6 Teilen Natriumhydroxid angerührt. Nach Zugabe von 1,5 Teilen Kupferphthalocyaninsulfonsäure 32 gew.-%ig mit einem durchschnittlichen Substitutionsgrad von 1,5 Sulfonsäuregruppen pro Kupferphthalocyaninrest, 25 8,6 Teilen Natriumhydroxid und 2 Teilen eines mit Maleinsäureanhydrid und Fumarsäure modifizierten Kolophoniumharzes mit einer Säurezahl von ca. 260 wird 3 Stunden bei 135°C unter Druck gerührt. Dann wird der tert.-Amylalkohol abdestilliert, die Suspension abgesaugt, der Presskuchen neutral gewaschen und getrocknet. Man erhält 48,5 Teile Phthalocyanin-Pigmentzubereitung in der beta- 30 Phase. Die BET-Oberfläche beträgt 45,5 m²/g.

Vergleichsbeispiel 4A/B

Die Versuchsbedingungen von Beispiel 3a werden auf eine Schwingmühle angewendet, die nach dem konventionellen, zentrischen Schwingprinzip arbeitet.

Durch die Abwesenheit von Lösemittel kommt es nicht zum Anbacken. Das

5 Mahlgut wird nach den Bedingungen von Beispiel 3b entsalzt. Der wässrige Presskuchen hat einen Trockengehalt von 40 Gew.-%.

Vergleichsbeispiel 4C

Mit Presskuchen, der gemäß hergestellt Vergleichsbeispiel 4A/B hergestellt wurde,

10 wird gemäß Beispiel 3c eine Nachbehandlung durchgeführt.

Vergleich von Beispiel 3c mit Vergleichsbeispiel 4C

Die Pigmentzubereitung, die nach dem Beispiel 3c unter Einsatz des

exzentrischen Schwingmahlprinzips hergestellt wurde, zeigt im AM-Lack hohe

15 Farbstärke, Transparenz, Glanz und niedrige Viskosität.

Die Tabelle zeigt den Vergleich mit der Pigmentzubereitung aus Vergleichsbeispiel 4C (konventionelles Schwingmahlprinzip):

Beispiel 3c exzentrisches Mahlprinzip	Vergleichsbeispiel 4C konventionelles Mahlprinzip
merklich höhere Farbstärke als Vergleichsbeispiel 4C	merklich niedrigere Farbstärke als Beispiel 3c
Glanz-Wert 44	Glanz-Wert 29
Viskosität 6,1 sec	Viskosität 7,0 sec

20 Beispiel 5

Eine nach dem exzentrischen Schwingprinzip gemäß der EP-A1-0 653 244 arbeitende Schwingmühle wird mit Eisenstangen als Mahlkörper bestückt. Der Mahlkörperfüllgrad beträgt 70 %. Das Mahlgut besteht aus synthesosalzhaltigem Kupferphthalocyaninrohpigment P.B.15 und konz. Schwefelsäure im

25 Gewichtsverhältnis 15,7 zu 1. Der Mahlgutfüllgrad beträgt 78 %. Es wird 2 Stunden gemahlen. Die Mahlgutausbeute ist größer 95 %. Der geringe Verlust kommt durch den Befüll- und Entleervorgang.

Zum Entsalzen wird das Mahlgut in der 4-fachen Menge 5 gew.-%iger Schwefelsäure 2 Stunden bei 90°C gerührt, die Suspension wird abgesaugt und der Presskuchen salzfrei gewaschen.

Der Presskuchen wird in 3 gew.-%iger wässriger Natronlauge und Isobutanol (1:1)

5 suspendiert, so dass eine Suspension mit 17 Gew.-% Phthalocyanin entsteht.

Nach Zugabe von 2 Gew.-% Kupferphthalocyaninsulfonsäure, bezogen auf Phthalocyaninpigment, wird die Suspension 3 Stunden bei 130°C gerührt. Dann wird Isobutanol abdestilliert, die Suspension wird abgesaugt, der Presskuchen neutral gewaschen und getrocknet. Man erhält eine Phthalocyanin-

10 Pigmentzubereitung in der beta-Phase.

Vergleichsbeispiel 6

Beispiel 5 wird durchgeführt mit dem einzigen Unterschied, dass eine nach dem konventionellen Schwingprinzip arbeitende Schwingmühle an Stelle der

15 exzentrischen eingesetzt wird. Die Mahlgutausbeute liegt unter 60 % durch Anbackungen.

Vergleich von Beispiel 5 mit Vergleichsbeispiel 6:

Die Pigmentzubereitung aus Beispiel 5 liefert im AM-Lack farbstarke und

20 transparente Färbungen mit grünlich-blauem, reinem Farbton, hohem Glanz und guten Fließeigenschaften. Der Farbton ist mit einem deltaH von -1,6 wesentlich grüner und mit einem deltaC von 0,7 etwas reiner verglichen mit Vergleichsbeispiel 6; ein möglichst grüner Farbton ist bei Phthalocyaninpigmenten der beta-Phase von Vorteil.

Beispiel 5 exzentrisches Mahlprinzip	Vergleichsbeispiel 6 konventionelles Mahlprinzip
deutlich höhere Farbstärke verglichen mit Vergleichsbeispiel 6	deutlich niedrigere Farbstärke verglichen mit Beispiel 5
merklich transparenter als Vergleichs- beispiel 6	merklich deckender als Beispiel 5
Glanz-Wert 77	Glanz-Wert 63
Viskosität 5,2 sec	Viskosität 6,2 sec
BET-Oberfläche: 80,9 m ² /g	BET-Oberfläche: 54,4 m ² /g
Teilchengröße D50: 65 nm	Teilchengröße D50: 109 nm

Patentansprüche:

- 1) Verfahren zur Herstellung von transparenten Phthalocyaninpigmenten, dadurch gekennzeichnet, dass zur Zerkleinerung eines Phthalocyaninrohpigments eine Exzenterorschwingmühle mit mindestens einem auf Schwingelementen gelagerten Mahlbehälter und mit einer starr an den Mahlbehälter befestigten Erregereinheit verwendet wird, wobei die Erregung exzentrisch einseitig und außerhalb der Schwerkraftachse und des Massenmittelpunkts des Mahlbehälters erfolgt, so dass inhomogene Schwingungen bestehend aus Kreis-, Ellipsen- und Linearschwingungen erzeugt werden.
- 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Phthalocyaninpigment ein Kupferphthalocyanin ist.
- 15 3) Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Phthalocyanin mit bis zu 16 Halogenatomen substituiert ist.
- 4) Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Phthalocyanin C.I. Pigment Blue 15, 15:0, 15:1, 15:2, 20 15:3, 15:4, 15:6 oder 16; C.I. Pigment Green 7, 36 oder 37 ist.
- 5) Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das transparente Phthalocyaninpigment eine BET-Oberfläche von mehr als 20 m²/g aufweist.
- 25 6) Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Zerkleinerung bei einer Temperatur zwischen 0 und 150°C durchgeführt wird.
- 30 7) Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Zerkleinerung in Gegenwart von Alkali- oder Erdalkalimetallsalzen durchgeführt wird.

8) Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Zerkleinerung in Gegenwart von 0 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Rohpigment, von organischem Lösemittel durchgeführt wird.

5 9) Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Zerkleinerung in Gegenwart von Hilfsmitteln aus der Gruppe der Tenside, Dispergiermittel, Füllstoffe, Stellmittel, Harze, Wachse, Entschäumer, Antistatika, Antistaubmittel, Extender, Farbmittel zum Nuancieren, Konservierungsmittel, Trocknungsverzögerungsmittel, Additive zur Steuerung der 10 Rheologie, Netzmittel, Antioxidantien, UV-Absorber, Lichtstabilisatoren, oder einer Kombination davon, durchgeführt wird.

15 10) Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass im Anschluss an die Zerkleinerung ein Lösemittelfinish durchgeführt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/001020

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09B67/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C09B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X, Y	GOCK, FLORESCU: "Neue Entwicklungen..." TU CONTACT, 'Online! June 2001 (2001-06), pages 45-50, XP002331474 Retrieved from the Internet: URL: http://www.tu-clausthal.de/presse/tucontact/2001/juni/tuc1/25.pdf > 'retrieved on 2005-06-10! page 46; table 2 ----- Y GOCK, CORELL: "Neueste Entwicklungen von Schwingmühlen" J. FORTSCHRITTSBERICHTE DEUTSCH. KERAM.GESELL., vol. 16, 2001, XP009048822 cited in the application page 58 - page 59 ----- -/-	1-10
		1-10 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 June 2005

Date of mailing of the international search report

22/06/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Steendijk, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/001020

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	GOCK, KURRER: "Eccentric vibratory mills..." POWDER TECHNOLOGY, vol. 105, 1999, pages 302-310, XP002331475 page 309 -----	1-10
Y	EP 0 653 244 A (SIEBTECHNIK GMBH) 17 May 1995 (1995-05-17) cited in the application column 3 - column 4 -----	1-10
Y	DE 950 799 C (BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT) 18 October 1956 (1956-10-18) cited in the application claim 1 -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP2005/001020

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 0653244	A	17-05-1995	DE 4335797 A1	27-04-1995
			AT 169242 T	15-08-1998
			AU 688367 B2	12-03-1998
			AU 7587794 A	11-05-1995
			CN 1105293 A ,C	19-07-1995
			DE 59406608 D1	10-09-1998
			DK 653244 T3	03-05-1999
			EP 0653244 A1	17-05-1995
			ES 2122118 T3	16-12-1998
			JP 7185377 A	25-07-1995
			US 5570848 A	05-11-1996
			ZA 9408246 A	13-06-1995
<hr/>				
DE 950799	C	18-10-1956	NONE	
<hr/>				

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/001020

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09B67/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C09B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X, Y	GOCK, FLORESCU: "Neue Entwicklungen..." TU CONTACT, 'Online! Juni 2001 (2001-06), Seiten 45-50, XP002331474 Gefunden im Internet: URL: http://www.tu-clausthal.de/presse/tucontact/2001/juni/tuc1/25.pdf > 'gefunden am 2005-06-10! Seite 46; Tabelle 2 ----- GOCK, CORELL: "Neueste Entwicklungen von Schwingmühlen" J. FORTSCHRITTSBERICHTE DEUTSCH. KERAM.GESELL., Bd. 16, 2001, XP009048822 in der Anmeldung erwähnt Seite 58 - Seite 59 ----- -/-	1-10
Y		1-10

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 10. Juni 2005	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 22/06/2005
--	---

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Steendijk, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/001020

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	GOCK, KURRER: "Eccentric vibratory mills..." POWDER TECHNOLOGY, Bd. 105, 1999, Seiten 302-310, XP002331475 Seite 309 -----	1-10
Y	EP 0 653 244 A (SIEBTECHNIK GMBH) 17. Mai 1995 (1995-05-17) in der Anmeldung erwähnt Spalte 3 - Spalte 4 -----	1-10
Y	DE 950 799 C (BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT) 18. Oktober 1956 (1956-10-18) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1 -----	1-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/001020

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0653244	A	17-05-1995	DE	4335797 A1		27-04-1995
			AT	169242 T		15-08-1998
			AU	688367 B2		12-03-1998
			AU	7587794 A		11-05-1995
			CN	1105293 A ,C		19-07-1995
			DE	59406608 D1		10-09-1998
			DK	653244 T3		03-05-1999
			EP	0653244 A1		17-05-1995
			ES	2122118 T3		16-12-1998
			JP	7185377 A		25-07-1995
			US	5570848 A		05-11-1996
			ZA	9408246 A		13-06-1995
DE 950799	C	18-10-1956		KEINE		